

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-244299

(43)Date of publication of application : 01.09.1992

(51)Int.Cl. C02F 9/00
C02F 1/461
C02F 3/04
C02F 3/08
C02F 3/12
C02F 3/34
G03C 5/00

(21)Application number : 03-008608

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1991

(72)Inventor : ISHIZUKA HIROSHI
OHARA YOSHIYA
AOKI KOZO
SUZUKI SEIJI

(54) TREATMENT OF WASTE PHOTOGRAPHIC PROCESSING SOLUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably and economically make a waste solution harmless in high yield without generating harmful gas or tar by subjecting a liquid mixture of a silver recovery system waste solution and a developing system waste solution in photographic processing to biological oxidation treatment and subsequently subjecting the treated mixture to electrolytic oxidation treatment.

CONSTITUTION: At first, a silver recovery system waste solution and a developing system waste solution are mixed to be subjected to biological oxidation treatment. In this process, a biologically decomposable material is effectively decomposed and a COD value can be reduced. The treated water from the biological treatment process is subsequently subjected to electrolytic oxidation treatment. At this time, when alkali is added so as not to make the treated liquid acidic at the time of electrolysis, the generation of halogen gas such as bromine gas or chlorine gas is suppressed and, further, the COD value can be also efficiently lowered. In this process, a material poor in biological decomposition properties such as a chelating agent including EDTA is effectively treated. By performing biological treatment at first, the generation of harmful gas in electrolytic oxidation treatment can be prevented and the contamination of an electrode with tar can be also prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-244299

(43)公開日 平成4年(1992)9月1日

(51)Int.Cl. ⁵		識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F	9/00	A	6647-4D		
	1/461				
	3/04		6647-4D		
	3/08	A	6647-4D		
			7158-4D	C 0 2 F 1/46 101 C	
				審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁) 最終頁に統く	

(21)出願番号	特願平3-8608	(71)出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成3年(1991)1月28日	(72)発明者	石塚 弘 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム 株式会社内
		(72)発明者	大原 佳也 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム 株式会社内
		(72)発明者	青木 幸三 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム 株式会社内
			最終頁に統く

(54)【発明の名称】写真処理廃液の処理方法

(57)【要約】

【目的】 有効かつ安価な写真廃液の無害化手段を提供する。

【構成】 銀回収系廃液と現像系廃液の混合液を生物酸化処理した後、電解酸化処理を行う。

【効果】 有害ガスやタールを発生させることなく、安定にかつ高収率で経済的に廃液を無害化できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 写真処理における銀回収系廃液と現像系廃液の混合液を、生物酸化処理した後、電解酸化処理を行なうことを特徴とする写真処理廃液の処理方法。

【請求項2】 電解酸化処理において、アルカリを加えて処理することを特徴とする請求項1記載の写真処理廃液の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料の処理廃液の公害負荷を低減する処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 黒白およびカラーのハロゲン化銀写真感光材料の処理によって生じる写真処理廃液は通常、有価金属である銀の回収の目的から感光材料から溶出した銀イオンを多く含むもの（含銀系）とそれ以外のもの（非含銀系）とに分類して回収され、含銀系からは廃液処理業者によって銀が回収される。一般に定着処理およびカラー感光材料処理における漂白処理・一浴漂白定着処理からの使用済処理廃液は含銀系に分類され、現像処理からの使用済処理廃液は非含銀系に分類される。水洗処理および安定処理からの使用済処理廃液は含まれる銀イオンの濃度に応じて含銀系あるいは非含銀系のいずれかにそれぞれ分類される。

【0003】 従来、これらの写真処理廃液の公害負荷を低減する処理方法としては、化学的処理法（特開昭53-12152号、特公昭57-37396号、特開昭61-241746号等）、イオン交換法（特公昭51-37704号、特公昭53-383号、特公昭53-43271号等）、逆浸透法（特開昭50-22463号）、活性汚泥法（特公昭55-49559号、特公昭51-12943号等）、電解酸化法（特開昭48-84462号、特開昭49-119458号等）等が知られている。しかし、これらの方法はそれぞれ以下の様な欠点を持っている。

【0004】 化学的処理法は、過酸化水素、過硫酸塩、過ハロゲン酸塩、亜ハロゲン酸及び次亜ハロゲン酸添加による処理法が知られているが、高いCOD（化学的酸素要求量）値を有する写真廃液に対してはどれも処理効率が極めて悪く、常に必要以上に過剰の薬剤を使用することになり、運転経費が高くなってしまう。また、イオン交換法や逆浸透法のように樹脂や膜を使う場合にも、現像主葉など高分子化しやすい物質の吸着やよごれで頻繁に樹脂や膜の交換が必要になり、運転経費が高くなりやすい。

【0005】 活性汚泥法については、運転経費は安く済むものの、生分解性の乏しい素材に対しての効果は薄く、特に写真廃液中に多量に含まれるEDTA（エチレンジアミン四酢酸）等のキレート剤はほとんど処理され

ない。

【0006】 電解酸化法は、強力な酸化力を有するが、①高いCOD値を持つ廃液については酸化分解するに際し、大量の電流を必要とするため設備費が高く処理時間が長い。②現像主葉等の有機化合物が高分子化し易く電極を汚染する。③チオ硫酸塩等低級イオウ化合物を分解する際、硫化水素等の有害ガスの発生がある。④有機化合物の分解は多くの場合、酢酸、プロピオン酸等の低級脂肪酸のレベルで止まり、これらはBOD（生物学的酸素要求量）負荷を持つため、BOD値の低減が十分でなくなる、等の問題点を有する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の問題点を効果的に解決する方法を提供することを目的としている。即ち、本発明は第1に水質および大気の両面にわたって環境汚染のない有効かつ安価な写真廃液の無害化手段を確立することを目的とする。

【0008】 本発明は第2に生分解性のある素材とEDTAを始めとするキレート剤の如き生分解性の乏しい素材の双方を含有する写真処理廃液において、有効な無害化手段を提供することにある。

【0009】 本発明は第3にチオ硫酸塩の如き低級イオウ化合物や臭化物イオン、塩化物イオン等のハロゲンイオンを含有する写真処理廃液において、電解酸化処理を行なうに際し、硫化水素、臭素や塩素のごとき有害ガスを発生させることなく、効率良く処理する手段を提供することを目的とする。

【0010】 本発明は第4に現像主葉のような芳香族化合物等を含有する現像系廃液において、電解酸化処理を行なうに際し、電極を汚染されることなく効率良く処理する手段を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは種々の検討を行なった結果、写真処理廃液について以下の手段を用いることにより、本発明の目的が効果的に達成されることを見出した。即ち、写真処理における銀回収系廃液と現像系廃液の混合液を、生物酸化処理した後、電解酸化処理を行なうことを特徴とする写真処理廃液の処理方法。

【0012】 本発明について、詳細に説明する。本発明の方法に用いられる写真処理廃液としては、ハロゲン化銀写真感光材料を現像処理したときに生じる処理液である。ここでいうハロゲン化銀感光材料としてはカラー感光材料と黑白感光材料がある。例えばカラー感光材料としてはカラー一ペーパー、カラー反転ペーパー、撮影用カラーネガフィルム、カラー反転フィルム、映画用ネガもしくはポジフィルム、直接ポジカラー感光材料などを挙げることができ、黑白感光材料としては、Xレイフィルム、印刷用感光材料、マイクロフィルム、撮影用黑白フィルムなどを挙げることができる。

【0013】通常、これらの処理によって排出される使用済処理廃液は、有価金属である銀の回収の目的からハロゲン化銀写真感光材料から処理液中に溶出した銀イオンを多く含むもの（含銀系）とそれ以外のもの（非含銀系）とに分類されて回収される。一般に黑白現像における定着処理やカラー現像における漂白処理、定着処理及び漂白定着処理からの使用済処理廃液は含銀系に分類され、カラー現像及び黑白現像における現像処理からの使用済処理廃液は非含銀系に分類される。カラー現像及び黑白現像における水洗処理および安定処理からの使用済処理廃液は、含まれる銀イオンの濃度に応じて含銀系あるいは非含銀系にそれぞれ分類される。本発明においては、含銀系の廃液に銀回収処理を施したものと銀回収系廃液として、非含銀系の廃液を現像系廃液として使用する。

【0014】(a) まず、銀回収系廃液と現像系廃液を混合し、生物酸化処理を行なう。ここで廃液中の無機塩類の濃度が高すぎる場合には、希釈により海水中の無機塩類の濃度である3%以下としてから処理を行なうと、生物相が安定し好ましい。また廃液中にリン分が不足する場合、リンとしてCOD値の0.5%から3%含むようにリン酸塩（例えば、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2HPO_4 ）を添加してから処理を行なうと生物相が安定し、好ましい。処理中にチオ硫酸塩、亜硫酸塩などの低級イオウ化合物の酸化により生成する硫酸を中和する目的からアルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム等）を添加して、pHが下がりすぎないよう中性付近に保つことが生物相を健全に保つために好ましく、好ましいpHの範囲は5.5から8.5であり、5.8から7.5が特に好ましい。

【0015】また本発明における生物酸化処理の方法としては、活性汚泥法、ラグーン法、散水滤床法、回転円板法等が挙げられるが、好気的に曝気あるいは空気や酸素に接触させる方法ならば何でも使える。特に *Thiobacillus* 属、*Thiobacillus* 属、*Beggiaota* 属等のイオウ酸化菌を含む生物相を含む活性汚泥を用いると、菌体の馴養がよりすみやかに行なわれ、低級イオウ化合物を効率よく酸化することができるので好ましい。これらの生物処理のより具体的方法については「活性汚泥法の維持管理技術」桜井敏郎、須藤隆一著者（科学技術開発センター刊）、「新しい活性汚泥法」橋本 勤、須藤隆一著者（産業用水調査会刊）などに記載されている。

【0016】この生物による酸化処理を行なう工程で分解性のある素材が有効に分解され、COD値の低減がはかる。これにより、続く電解酸化処理工程(b)の負荷を低減し、消費電力を抑えることができる。また、廃液中に含まれるチオ硫酸イオン、亜硫酸イオンのような低級イオウ化合物が硫酸イオンにまで酸化されるので、つづく電解酸化処理工程(b)において硫化水素のような

有害ガスの発生を防止することができる。

【0017】(b) 生物処理工程(a)を経た処理水は、次に電解酸化処理を行なう。その際、アルカリ（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム）を加えて電解時に処理液が酸性にならないようにすると臭素ガス、塩素ガス等のハロゲンガスの発生が抑えられ、更にはCOD値も効率よく低下させることができるので好ましい。添加するアルカリは、固体、水溶液或いは懸濁液の何れの形でも良く、添加方法としては電解酸化処理を行なう前に予め適宜な量を加えても良く、また電解酸化を行ないながら、pHコントローラーと連動させて添加する方法でもよい。電解酸化処理を行なう間、pHは7以上に保たれることができ、8以上に保たれることができ特に好ましい。本発明の方法における電解酸化処理において、電極としては陽極酸化を連続的に行なっても消耗しない貴重な電極なら特に制限なく使用できるが、酸化されにくい十分に貴重な極が好ましい。具体的には二酸化鉛、白金、白金イリジウム、二酸化イリジウムなどでチタン基材の表面を塗ったもの（例えば、商品名エクセロード、日本カーリット社製）が好ましい。これらの陽極は高電圧をかけることができ、アルコール、アルデヒド、カルボン酸などを効率よく電解酸化できる。1電極あたり2~10V、好ましくは2~8Vの電圧を使用する。

【0018】一方陰極としては電解停止中に腐蝕を起さないよう耐蝕性と通電性を持つものなら何でも良いが、ステンレス板（又は棒）が最も好適である。もちろん各種の炭素電極や種々の金属電極も使用できる。陽・陰極対はそれぞれの電極板を1枚ずつ適当間隔で相対させたり、あるいは陽極を中に両側から陰極板を挟むあるいは陰極を中に両側から陽極で挟むようなサンドイッチ型の対など適宜な構造がとられる。ここで電極の形状は線状、板状、網状、布状、球状などいずれの形状でも良いが、電極の表面積が大きいものほど好ましい。

【0019】電解槽は連続式、回分式のいずれでも反応に必要な充分な時間、滲過分離液が滞在すれば良い。また、電解槽内の攪拌は電極を回転させるもの、電解による発生気体で行うもの、気体を吹き込むもの、回転板あるいは棒で液を動かすもの、ポンプあるいは重力を用いて液を動かすものなど充分液が電極表面で動くものであればいずれのものでも良い。さらに電解触媒として、金属あるいは金属化合物などを添加しても良い。

【0020】流れる電流と、時間の積で表わされる通電量は、COD値に対する当量に対して0.1倍から100倍、好ましくは0.5倍から100倍である。ここでCOD値に対する当量とは、COD値を酸素の原子量で除去したものとファラデー定数との積の2倍として表わされる。

【0021】多くの場合以上の工程により下水道や河川に放流できるレベルとすることができますが、特に高濃度

の廃液を用いた場合には、更に活性炭吸着処理を組み合わせて廃出レベルを下げることができる。

【0022】本発明の処理法は、生物処理後に電解酸化処理を行なうことでCOD値を有効に低減することができる。この効果は、電解酸化処理後に、生物処理を行なったのでは得られない効果である。

【0023】また本発明における電解酸化処理では、先に生物処理を行うことで有害ガスの発生を防止することができ、また電極のタール汚染を防止することができる。これは、生物処理を行うことでチオ硫酸イオンが硫酸イオンにまで酸化されるため、硫化水素発生を防止しており、また現像主葉のような芳香族化合物を分解するため高分子化を防止しているためと考えられる。

【0024】またEDTAを始めとするキレート剤のように生分解性の乏しい素材は生物処理では殆ど処理されないが、次の電解酸化処理において有効に処理される。これも電解酸化処理を施してから生物処理を行なっても得られない驚くべき効果であった。

【0025】また本発明は、銀回収系廃液と現像液廃液を混合して処理を行なうことにより、処理槽を共用することができ、制御系統を単一にできるため装置コストを減少させることができる。さらに運転の際の維持管理操作を容易にすることができます。

【0026】以上のように本発明の処理法は低コストである生物処理と分解能力の高い電解酸化処理の長所を有効に組み合わせた方法であり、電力消費によるコストアップを最小限とし、また電解処理工程でのガス発生、タール発生の原因である物質を前段階の生物処理で分解してしまうものである。これにより最小のコストで清澄な処理液を得ることができるものである。

【0027】本発明に適用される写真処理廃液は、写真処理液成分を主成分としているが、写真処理廃液には、写真処理液に添加されている素材のほか写真処理過程で生成した現像主葉の酸化体、硫酸塩、ハライドなどの反応生成物や、感光材料から溶け出した微量のゼラチン、界面活性剤などの成分が含まれている。

【0028】写真処理液にはカラー処理液、黑白処理液、製版作業に伴う減力液、現像処理タンク洗浄液などがあり、黑白現像液、カラー現像液、定着液、漂白液、漂白定着液、画像安定化液などが挙げられる。

【0029】カラー現像液は、通常、芳香族第一級アミンカラーレジンアミン誘導体を主成分として含有する。それは主にp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例はN,N-ジエチル-p-フェニレジアミン、2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン、N-エチル-N-(β-メタンスルホニアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリンである。また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩である。

該芳香族第一級アミン現像主葉の含有量は現像液1リットル当たり約0.5g～約1.0gの範囲である。

【0030】また黑白現像液中には、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン、N-メチル-p-アミノフェノール及びその硫酸塩、ヒドロキノン及びそのスルホン酸塩などが含まれている。

【0031】カラー及び黑白現像液には保恒剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル亜硫酸付加物を含有するのが普通で、これらの含有量は現像液1リットル当たり0g～5gである。

【0032】カラー及び黑白現像液中には、保恒剤として種々のヒドロキシルアミン類を含んでいる。ヒドロキシルアミン類は置換又は無置換いずれも用いられる。置換体としてはヒドロキシアルミン類の窒素原子が低級アルキル基によって置換されているもの、とくに2個のアルキル基（例えば炭素数1～3）によって置換されたN,N-ジアルキル置換ヒドロキシルアミン類が挙げられる。またN,N-ジアルキル置換ヒドロキシルアミンとトリエタノールアミンなどのアルカノールアミンの組合せも用いられる。ヒドロキシルアミン類の含有量は現像液1リットル当たり0～5gである。

【0033】カラー及び黑白現像液は、pH9～12である。上記pHを保持するためには、各種緩衝剤が用いられる。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシン塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、溶解性やpH9.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤が多く用いられる。該緩衝剤の現像液への添加量は通常現像液1リットル当たり0.1モル～1モルである。

【0034】その他、現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈殿防止剤として、或いは現像液の安定性向上のために各種キレート剤が添加される。その代表例として二トリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、二トリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンホスホン酸、1,3-ジアミノ-2-プロパンノール四酢酸、トランスシクロヘキサンジアミン四酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-

1, 1-ジホスホン酸等を挙げることができる。これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用されることもある。

【0035】現像液は、各種の現像促進剤を含有する。現像促進剤としては、チオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、p-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキサイド、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、チオン型化合物、イミダゾール類等である。

【0036】多くのカラーベーパー用カラー現像液は、上記のカラー現像主薬、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン塩、炭酸塩、硬水軟化剤などと共にアルキレングリコール類やベンジルアルコール類を含んでいる。一方カラーネガ用現像液、カラーポジ用現像液、一部のカラーベーパー用現像液は、これらのアルコール類を含んでいない。

【0037】また、現像液中には、カブリ防止の目的で、臭素イオンを含有することが多いが、塩化銀を主体とする感光材料に対しては臭素イオンを含まない現像液を用いることもある。その他、無機カブリ防止剤としてNaClやKClなどの塩素イオンを与える化合物を含有していることがある。また各種有機カブリ防止剤を含有していることが多い。有機カブリ防止剤としては、例えば、アデニン類、ベンズイミダゾール類、ベンズトリアゾール類及びテトラゾール類を含有していてもよい。これらのカブリ防止剤の含有量は現像液1リットル当り0.010g~2gである。これらのカブリ防止剤は処理中に感光材料中から溶出し、現像液中に蓄積するものも含まれる。特に本発明において上記したような臭素イオンや塩素イオン等の総ハロゲンイオン濃度が混合液1リットル当たり1ミリモル以上であるような廃液においても有効に処理することができる。特に臭素イオン濃度が混合液1リットル当たり1ミリモル以上の場合に有効である。

【0038】また、現像液中には、アルキルホスホン酸、アリールホスホン酸、脂肪酸カルボン酸、芳香酸カルボン酸等の各種界面活性剤を含有している。

【0039】黑白写真処理においては、現像処理の後に定着処理が行なわれる。カラー写真処理においては、現像処理と定着処理の間に通常漂白処理が行なわれ、漂白処理は定着処理と同時に漂白定着(ブリックス)で行なわれることもある。漂白液には、酸化剤として鉄(III)又はCo(III)のEDTA、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロトリ酢酸、1, 3-ジアミノ-1-プロパン四酢酸塩、ホスホノカルボン酸塩そのほか過硫酸塩、キノン類などが含まれている。そのほか、臭化アルカリ、臭化アンモニウムなどの再ハロゲン化剤、硼酸塩類、炭酸塩類、硝酸塩類を適宜含有する場合もある。定着液や漂白定着液には通常チオ硫酸塩(ナトリウム塩、アンモニウム塩)、酢酸塩、ホウ酸塩、アンモニウム又はカリ明ばん亜硫酸塩などを含有している。

【0040】ハロゲン化銀写真感光材料の処理においては、定着処理あるいは漂白定着処理を行なった後、水洗及び/又は安定処理を行なうことが一般的である。水洗処理においては、その処理槽にバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じることがある。このような問題の解決策として、水洗水に特開昭61-131632号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防黴剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもある。

【0041】このような水洗水による水洗処理に続いて、あるいは水洗処理の代わりに安定浴による安定化処理が行なわれることもある。その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防黴剤を加えることができる。

【0042】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【用いた廃液の説明】市販の撮影済み多層カラーネガフィルム、フジカラーSUPER HG(以下、SHG-) 100、SHG-200、SHG-400、SHG-1600、REALA(以上商品名、富士写真フィルム社製)、コダカラーGOLD(以下、GOLD-) 100、GOLD-200、GOLD-400、GOLD-1600、エクター25、エクター125、エクター1000(以上商品名、イーストマンコダック社製)、コニカラーギーGX(以下、GX-) 100、GX200、GX-400、GX-3200、コニカラーギーGXII(以下、GXII-) 100、GX-100M(以上商品名、コニカ社製)をとくに区別することなく、各種取り混ぜて順次ミニラボ用のフィルムプロセッサーFP900AL(商品名、富士写真フィルム社製)で処理液としてカラーネガ用現像処理液CN-16Q(商品名、富士写真フィルム社製)を用いて処理した。このときの現像浴および水洗浴のオーバーフロー液をカラーネガ現像系廃液とし、漂白浴および定着浴のオーバーフロー液をカラーネガ漂白・定着系廃液とした。また市販のカラーベーパー(フジカラーべーパーSUPER、FA、富士写真フィルム社製)にカラーネガからプリント焼き付けを行って、フジミニラボチャンピオンFA-170のプリンタープロセサーP

P 1800B (商品名、富士写真フィルム社製) で、処理液としてカラーベーパー用処理液CP-43FA (商品名、富士写真フィルム社製) を用いて処理した。このときの現像浴のオーバーフロー液をカラーベーパー現像系廃液とし、漂白定着浴および水洗浴のオーバーフロー液をカラーベーパー漂白定着系廃液とした。カラーネガ現像系廃液およびカラーベーパー現像系廃液を1:1に混合したものをカラー現像系廃液とし、カラーネガ漂白・定着系廃液およびカラーベーパー漂白・定着系廃液を1:1に混合したものをカラー漂白・定着系廃液とした。

【0043】市販の撮影済み黑白ネガフィルム ネオパンSS、ネオパン400PRESTO、ネオパン1600SUPER PRESTO (以上商品名、富士写真フィルム社製) をとくに区別することなく、各種取り混ぜて順次現像液フジドールと定着液フジフィックス (以上商品名、富士写真フィルム社製) を用いて処理した廃液をそれぞれ5リットルずつと、市販の黑白ベーパー (フジプロWP富士写真フィルム社製) にネガからプリント焼き付けを行って現像液コレクトールと定着液フジフィックス (以上商品名、富士写真フィルム社製) を用いて処理した廃液をそれぞれ5リットルずつと医療用Xレイ感材、MI-SFおよびMI-SFII (以上商品名、富士写真フィルム社製) を現像液RD-3と定着液Fuji-F (以上商品名、富士写真フィルム社製) で処理したときの廃液をそれぞれ10リットルずつおよび印刷用感材システム富士GRADEXシリーズの現像液GR-D1と定着液GR-F1 (以上商品名、富士写真フィルム社製) の廃液をそれぞれ10リットルずつを現像液、定着液に分けて混合し、それぞれ30リットルとしてこれを黑白現像系廃液および黑白定着系廃液とした。

【0044】カラー現像系廃液および黑白現像系廃液を1:1で混合し、現像系廃液とした。また、カラー漂白・定着系廃液および黑白定着系廃液を1:1で混合し、銀回収処理を施したものを銀回収系廃液とした。本実施例においてはこの現像系廃液と銀回収系廃液を1:1で混合した処理液を用いた。

【0045】上記混合液のCOD値はマンガン法で45000ppmであり、またこの混合液には現像主薬として混合液1リットルあたり0.084モルのヒドロキノン、0.01モルのN-エチル-N- (β-メタヌスルホニアミドエチル) -3-メチル-4-アミノアニリン、0.015モルの2-メチル-4- [N-エチル-N- (β-ヒドロキシエチル) アミノ] アニリンが含まれており、また低級イオウ化合物として混合液1リットルあたり0.31モルのチオ硫酸イオン、0.12モルの亜硫酸イオンが含まれ、キレート剤として混合液1リットルあたり0.99ミリモルのEDTAを含んでいた。また臭化物イオンが混合液1リットルあたり0.047モル、塩化物イオンが混合液1リットルあたり0.

004モル含まれていた。また混合液に含まれる無機塩類の濃度は12%であった。

【0046】実施例1

前記混合液を水道水にて10倍に希釈し、この溶液にリンをリン酸水素二カリウムの形でCOD値 (4500ppm) の3%に相当する量を添加した。更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンを各々10ppm、2ppmになるよう添加した。この廃液をイオウ酸化菌を含む活性汚泥 (MLSS (活性汚泥浮遊物) 4500ppm) にて平均滞留時間を2日として連続処理を行なった。生成する硫酸を10%水酸化ナトリウム水溶液で中和し、曝気槽内をpH 6.6以下にならないように保った。以上の連続生物処理において、定常状態になった後の処理液を工程(a)の処理水とした。この処理水から浮遊物を濾過して除いた濾液を陽極に二酸化鉛電極 (LD400型、日本カートリット社製) 陰極にステンレス (SUS316) 板を陽極をはさむ両側に取りつけた容量2リットルの電解槽5個を直列につないだものに分注し、電解酸化処理を行なった。強く攪拌を行ないながら、10Aの電流を通電した。(以上、工程(b)) 以上の処理において、工程(b)の通電時間を変えて処理を行なった処理水1、2のデータを表1のNo.1、No.2に示す。尚、この処理液のpHはどちらも約1.9であった。このように本発明の処理によりCOD値330ppm以下、EDTA0.01ミリモル以下と公害負荷が小さく、しかも清澄な処理水を得ることができた。また、いずれの処理においても硫化水素ガスが発生することはなく、また陽極が汚染されることはなかった。さらに以上の操作を繰り返すことにより、継続して再現良く処理を行なうことができた。

【0047】実施例2

実施例1と同じ工程(a)の処理を行なった後、工程(b)において、実施例1と同様の電解槽1個にpHコントローラーを取付け、10%の水酸化ナトリウム水溶液を加えながら、電解酸化処理中のpHを8±0.1に保ち、強く攪拌を行ないながら、10Aの電流を通電した。以上の処理において、工程(b)の通電時間を変えて処理を行なった処理水3、4のデータを表1のNo.3、No.4に示す。実施例1と同様に、本発明の処理によりCOD値140ppm以下、EDTA0.01ミリモル以下と公害負荷が小さく、しかも清澄な処理水を得ることができた。実施例1のNo.1、No.2と比較すると明らかに同一通電時間でもCOD値を低減することができている。またいずれの処理においても硫化水素ガスが発生することはなく、また陽極が汚染されることはなかったばかりでなく、ハロゲンガスの発生も全くなかった。

【0048】実施例3

実施例1における処理水2および実施例2における処理水2を粒状活性炭TYPESGL (東洋カルゴン社製) をカラムに詰めたものに流したところ得られた処理水のCOD

11

値はそれぞれ50ppm、27ppmとなり、良好な結果が得られた。

【0049】比較例1

実施例1において工程(a)を行なわずに、以降実施例1と同一の処理を行なった。このような処理水5、6のデータを表1のNo.5、No.6に示す。実施例1に比べて同一通電時間におけるCOD値の低下が十分でなく、*

*また電解酸化処理において硫化水素ガスが発生した。さらにEDTAを完全に分解することができなかった。またタールが発生し、電極を著しく汚染し、繰り返し処理を行なうためには、電極に付着したタールを取り除かなければならなかった。

【0050】

【表1】

No.	1	2	3	4	5	6
処理水	処理水1	処理水2	処理水3	処理水4	処理水5	処理水6
工程(a)	処理あり	処理あり	処理あり	処理あり	処理なし	処理なし
COD [ppm]	800	800	800	800	4500	4500
EDTA [ミリモル]	0.98	0.98	0.98	0.98	0.99	0.99
工程(b)						
通電時間[H]	4	6	4	6	4	6
COD [ppm]	330	220	140	120	1400	1100
EDTA [ミリモル]	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.17	0.08
硫化水素ガス発生	なし	なし	なし	なし	あり	あり
臭素ガス発生	あり	あり	なし	なし	あり	あり
電極汚染	なし	なし	なし	なし	タール付着	タール付着
備考	本発明	本発明	本発明	本発明	比較	比較

【0051】比較例2

比較例1において、6時間の通電を行なった処理水7について、リンをリン酸水素二カリウムの形でCOD値(1100ppm)の1%に相当する量を添加し、更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンを各々10ppm、2ppmになるよう添加した。さらに10%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、曝気槽内をpH7とした。この液をイオウ酸化菌を含む活性汚泥(MLSS 4500ppm)にて平均滞留時間を2日として連続生物酸化処理を行なった。即ち、本発明の処理工程とは反対に電解酸化処理を行なってから生物酸化処理を行なった。この処理水のC

D値は550ppmであり実施例1に比べて同一通電時間においてまだその低下が十分でなかった。またEDTAの濃度は0.08ミリモルで、完全には分解されなかった。

【0052】

【発明の効果】本発明の処理方法を用いると、生分解性のある素材とEDTAを始めとするキレート剤等の生分解性の乏しい素材の双方を含有する写真処理廃液を、有害ガスやタールを発生させることなく安定にかつ高処理率で経済的に処理することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 C 0 2 F 3/12 V 9153-4D
 3/34 Z 7158-4D
 G 0 3 C 5/00 A 8910-2H

(72)発明者 鈴木 誠治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
 フイルム 株式会社内